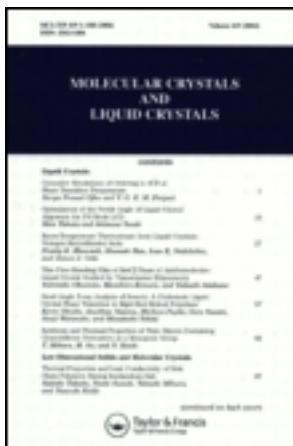


This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]
On: 19 February 2013, At: 14:36
Publisher: Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954
Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH,
UK



Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl16>

Etude Structurale Des Phases Desordonnees De Co (C_5H_5)₂, Mg (C_5H_5)₂, Et Transitions De Phases De (C_4H_4)N Fe (C_5H_5)

G. Clec'h ^a & G. Calvarin ^a

^a Laboratoire de Chimie-Physique du Solide (U. A. 453 au CNRS), Ecole Centrale des Arts et Manufactures, 92290, Châtenay-Malabry, France
Version of record first published: 20 Apr 2011.

To cite this article: G. Clec'h & G. Calvarin (1985): Etude Structurale Des Phases Desordonnees De Co (C_5H_5)₂, Mg (C_5H_5)₂, Et Transitions De Phases De (C_4H_4)N Fe (C_5H_5), Molecular Crystals and Liquid Crystals, 128:3-4, 305-320

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268948508079498>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be

independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Etude Structurale Des Phases Desordonnees De Co (C_5H_5)₂, Mg (C_5H_5)₂ Et Transitions De Phases De (C_4H_4N) Fe (C_5H_5)

G. CLEC'H et G. CALVARIN

*Laboratoire de Chimie-Physique du Solide (U. A. 453 au CNRS), Ecole Centrale
des Arts et Manufactures, 92290 Châtenay-Malabry, France*

(Received October 25, 1984)

The room-temperature disordered phases of cobaltocene $Co(C_5H_5)_2$ magnesocene $Mg(C_5H_5)_2$ and azaferrocene (C_4H_4N) $Fe(C_5H_5)$ have been investigated both by structural refinements and lattice-energy calculations. The cobaltocene and azaferrocene disorder models are similar to the ferrocene $Fe(C_5H_5)_2$ and nickelocene $Ni(C_5H_5)_2$ ones. They are characterized by four possible molecular states, symmetrical two by two, on each crystallographic site; the unrelated molecular states mainly differ through a $20 \pm 2^\circ$ rotation around the molecular C_5 axis. The internal angle value for the cobaltocene molecule in crystal (18°) is more larger than the azaferrocene one (11°). These values have been compared with the ferrocene and nickelocene ones, and discussed in relation to the rotational potential barrier in the gas phase. The structural evolution of azaferrocene has been determined from 295 to 78 K, by X-ray powder diffraction. After an annealing at about 220 K for some hours, the undercooled metastable monoclinic phase turns into two stable phases. Two successive first-order transitions between the stable phases and the disordered monoclinic phase are observed at 277 ± 2 K and 287 ± 2 K. The cell parameters of both ordered phases (monoclinic and orthorhombic) have been determined and discussed in relation to the ferrocene ones.

Les phases désordonnées à température ambiante du cobaltocene $Co(C_5H_5)_2$, du magnésocene $Mg(C_5H_5)_2$ et de l'azaferrocène (C_4H_4N) $Fe(C_5H_5)$ ont été analysées en combinant des affinements structuraux et des calculs d'énergie de réseau. Les modèles de désordre obtenus pour le cobaltocene et l'azaferrocène sont tout à fait comparables à ceux déjà déterminés pour le ferrocène $Fe(C_5H_5)_2$ et le nickelocene $Ni(C_5H_5)_2$. Ils sont caractérisés par l'existence de quatre états moléculaires possibles, symétriques deux à deux, sur chaque site cristallographique; les deux états moléculaires indépendants se différenciant essentiellement par une rotation globale de la molécule autour de son axe C_5 , d'un angle de $20 \pm 2^\circ$. La valeur de l'angle interne de la molécule de cobaltocene dans le cristal est plus grande que celle de l'azaferrocène, 18° contre 11° . Ces valeurs ont été comparées avec celles du ferrocène et du nickelocene et discutées en relation avec leur barrière de potentiel interne de la molécule à l'état libre. L'év-

olution structurale de l'azaferrocène a été déterminée entre 295 et 78 K par diffraction des rayons X sur poudre. Après un recuit de quelques heures à 220 K, la phase monoclinique métastable gelée se démixe en deux phases stables qui se transforment successivement à 277 ± 2 K et 287 ± 2 K dans la phase monoclinique désordonnée. Les paramètres de maille de ces deux phases ordonnées, l'une est monoclinique et l'autre orthorhombique, ont été déterminés et comparés à ceux de ferrocène.

INTRODUCTION

L'existence d'un désordre dans la phase monoclinique du ferrocène $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ a été suggérée pour la première fois par Edwards *et al.*¹ pour expliquer le comportement anormal de la chaleur spécifique entre 120 et 220 K. Willis,² à partir de données de diffraction neutronique, a proposé un modèle de désordre basé sur un mélange, dans la proportion 2/1, de deux types de molécules de symétrie D_{5d} se déduisant par une rotation de 36°. D'autres modèles de désordre ont aussi été suggérés par divers auteurs (voir réf. 10) pour interpréter les résultats obtenus en diffraction neutronique. Tous ces modèles sont basés sur des mélanges de molécules D_{5d} et D_{5h} .

Nous avons montré pour notre part³ que le modèle de désordre proposé par Willis n'est pas compatible avec l'empilement moléculaire, car il engendre des distances intermoléculaires beaucoup trop courtes. De plus nous avons montré, à partir d'une étude structurale de la phase ordonnée triclinique réalisée à 130 K^{4,5} que la configuration moléculaire du ferrocène n'est ni D_{5d} ni D_{5h} mais D_5 , les deux cycles (C_5H_5) étant décalés de 10° environ par rapport à la symétrie D_{5h} . D'autre part, nous avons montré⁶ que la véritable phase ordonnée du ferrocène est orthorhombique et que la configuration moléculaire y est D_{5h} .

L'existence d'entités moléculaires de symétrie D_5 , avec un décalage de 9 à 10°, a été confirmée par Seiler et Dunitz^{7,8} et par Takusagawa et Koetzle.⁹ Ces auteurs ont suggéré que le désordre dans la phase monoclinique du ferrocène est du à une superposition de molécules de symétrie D_5 ayant des orientations différentes dans le cristal.

L'utilisation combinée de méthodes d'affinements structuraux par blocs moléculaires rigides avec des calculs d'énergie de réseau, nous a permis de déterminer un modèle de désordre plus élaboré, compatible avec les données expérimentales de diffraction, pour le ferrocène¹⁰ et pour un de ses composés isomorphes le nickelocène.¹¹ Ce modèle est caractérisé par l'existence de quatre états moléculaires possibles (symétrie D_5) sur chaque site cristallographiques (Cf. Figure

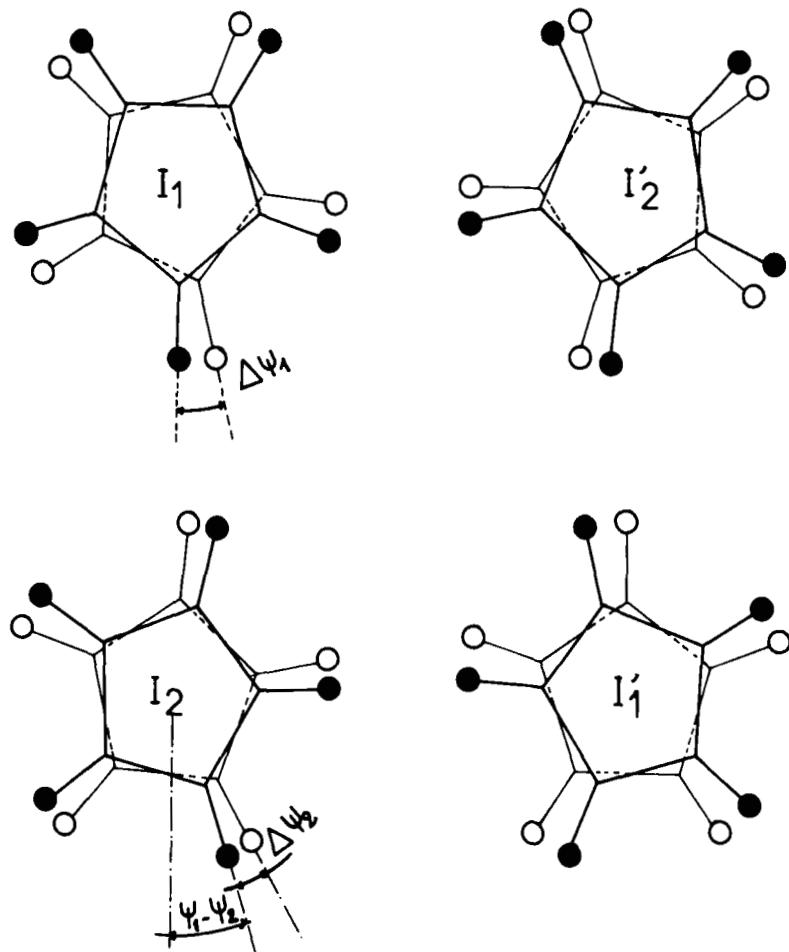


FIGURE 1 Représentation schématique des 4 états moléculaires possibles sur chaque site cristallographique. $\Delta\Psi$ = angle interne, $\Psi_1 - \Psi_2$ = différence d'orientation des deux états moléculaires I_1 et I_2 autour de l'axe C_5 .

1). Ces états sont symétriques deux à deux et ont même angle interne $\Delta\Psi = 11,5 \pm 1^\circ$ pour le ferrocène et $20 \pm 2^\circ$ pour le nickelocène. Les deux états indépendants I_1 et I_2 se différencient essentiellement par leur orientation Ψ autour de l'axe moléculaire C_5 , pour ces deux composés $\Psi_1 - \Psi_2 \approx 20^\circ$. D'autre part il existe d'importantes corrélations entre ces différents états moléculaires, l'empilement moléculaire est ainsi constitué de microdomaines ne contenant chacun

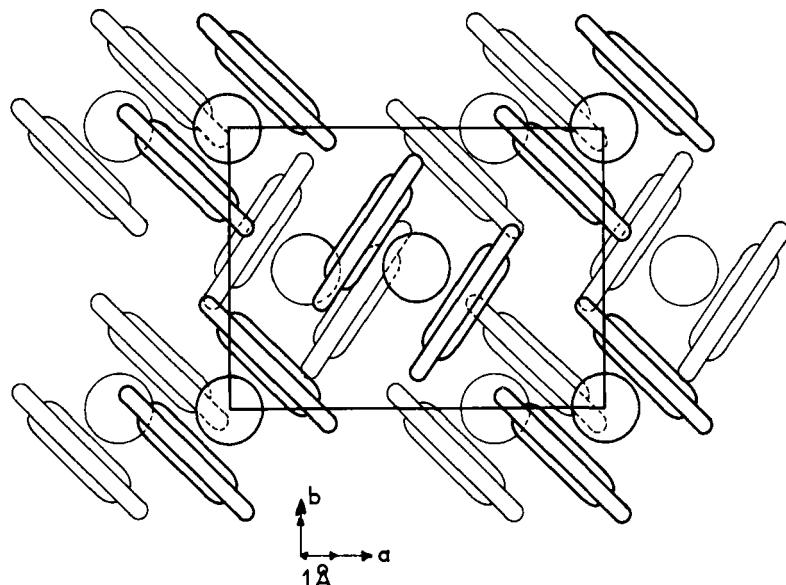


FIGURE 2 Représentation schématique de l'empilement moléculaire en projection sur le plan (a, b).* Les cycles (C_5H_5) sont symbolisés par leur enveloppe de rotation.
*dans le groupe spatial $P\bar{2}_1/a$.

que deux états indépendants^{10,11} (états I_1 et I'_1 ou I_2 et I'_2). Une représentation schématique de la structure moyenne est donnée dans la Figure 2.

Nous présentons dans cet article les résultats d'études similaires sur les phases désordonnées de trois composés isomorphes du ferrocène et du nickelocène à température ambiante: le cobaltocène $Co(C_5H_5)_2$, le magnésocène $Mg(C_5H_5)_2$ et l'azaferrocène $(C_4H_4N)FeC_5H_5$. D'autre part nous présentons pour le dernier composé une étude des transitions de phases, mises en évidence entre 78 et 295 K, réalisée par diffraction des rayon X sur poudre.

Les structures du cobaltocène et du magnésocène ont déjà été analysées par Bünder et Weiss,^{12,13} à température ambiante, dans le cadre d'une étude classique de structures ordonnées. Cette hypothèse n'est pas du tout justifiée, vu les distorsions importantes qu'elle entraîne sur la géométrie moléculaire. Malgré la présence d'un hétéroatome qui détruit la symétrie D_5 de la molécule d'azaferrocène, ce dernier composé est isomorphe du ferrocène à température ambiante,¹⁴ sa structure doit donc être aussi désordonnée.

DONNEES STRUCTURALES ET METHODES DE RESOLUTION

1. Données structurales

Les données concernant le cobaltocène et le magnésocène nous ont été aimablement communiquées par le Dr. Weiss. Soit pour le cobaltocène, 765 réflexions indépendantes dans le groupe spatial · P2_{1/c}(*) (Z=2), avec pour valeurs de paramètres $a = 5,926 (4)$ Å, $b = 7,732 (6)$ Å, $c = 10,628 (8)$ Å, $\beta = 121,38 (11)^\circ$; et pour le magnésocène: 466 réflexions indépendantes, P2_{1/c}, Z = 2 et pour valeurs de paramètres $a = 5,963 (3)$ Å, $b = 8,073 (3)$ Å, $c = 10,923 (4)$ Å, $\beta = 121,37 (9)^\circ$.

Les données structurales de l'azaferrocène ont été enregistrées sur un diffractomètre 4 cercles, au Laboratoire de Physico-Chimie Structurale de l'Université Paris XII. 772 réflexions indépendantes avec $I \geq 2\sigma$ ont été mesurées (λ Kα Mo). Aucune correction d'absorption n'a été effectuée car les dimensions du cristal utilisé, de forme quasi cubique, sont inférieures à 150 μm. Les paramètres cristallins ont pour valeurs: $a = 10,51 (2)$ Å, $b = 7,53 (2)$ Å, $c = 5,85 (1)$ Å, $\beta = 121,39 (5)^\circ$, Z = 2. Les extinctions observées correspondent au groupe spatial P2_{1/a}.

2. Affinements structuraux et calculs d'énergie de réseau

La symétrie des sites cristallographiques d'une structure désordonnée n'a qu'une signification statistique. Cette symétrie n'est en effet imposée qu'à la molécule "moyenne," définie par la superposition statique et dynamique des différents états moléculaires pouvant exister sur ces sites. La détermination de ces états (nombre, configuration, et coordonnées) n'est généralement possible qu'à l'aide de méthodes d'affinements structuraux par blocs moléculaires rigides.

Quand la géométrie moléculaire est connue, il suffit alors de déterminer les six coordonnées x, y, z, θ, φ, Ψ fixant la position et l'orientation de la molécule dans le réseau cristallin. La définition de ces coordonnées par rapport aux axes cristallins a déjà été précisée lors de l'étude du ferrocène.¹⁰ Pour l'affinement de ces coordonnées nous avons utilisé le programme ORION.¹⁵ L'orientation relative des deux cycles (C₅H₅), définie par l'angle ΔΨ, est fixé a priori avant

(*)Les structures du ferrocène et du nickelocène ont été décrites dans une maille de symétrie P2_{1/a}.

chaque affinement. Les calculs ont été effectués en matrice pleine avec pondération unité et en attribuant un facteur d'agitation thermique isotrope pour l'atome de métal et un second pour tous les autres atomes.

Les affinements structuraux ne fournissent qu'une image statistique moyenne du désordre. Celle-ci peut être incompatible avec l'empilement moléculaire réel, quand le désordre est caractérisé par l'existence de corrélations à courte distance. Dans ce cas la simulation numérique du désordre par des méthodes de type Monte-Carlo permet non seulement de déterminer la valeur moyenne de l'énergie réticulaire, mais aussi celles des taux d'occupation des différents états moléculaires et des coefficients de corrélation dans différentes directions du cristal. La connaissance de ces grandeurs est indispensable pour choisir, entre les diverses solutions structurales possibles, celles qui sont compatibles avec l'empilement moléculaire. Les méthodes et les programmes de calcul utilisés, mis au point au laboratoire, ont déjà été décrits.¹⁰

STRUCTURE DE LA PHASE DESORDONNÉE DU COBALTOCÈNE

La géométrie moléculaire du cobaltocène a été fixée dans une symétrie D_5 , en prenant pour les distances interatomiques les valeurs déterminées par diffraction électronique en phase gazeuse,¹⁶ soit $\text{Co} - \text{C} = 2,119 (3) \text{ \AA}$ $\text{C} - \text{C} = 1,429 (2) \text{ \AA}$ et $\text{C} - \text{H} = 1,111 (8) \text{ \AA}$.

Par analogie avec les études sur le ferrocène¹⁰ et le nickelocène,¹¹ nous avons affiné dans une première étape des modèles de désordre constitués par deux états moléculaires I_1 et I'_1 reliés par le centre d'inversion statistique de coordonnées $(0, 0, 0)$. Les calculs ont été effectués en faisant varier la valeur $\Delta\Psi$ de l'angle interne de 0 à 36° . Le facteur résiduel R est minimum pour $8^\circ < \Delta\Psi < 20^\circ$, $R = 0,10$.

Dans une seconde étape nous avons étudié des modèles de désordre caractérisés par l'existence de deux états moléculaires possibles I_1 et I_2 dans l'unité asymétrique. Les affinements ont été effectués pour 33 couples de valeurs $(\Delta\Psi_1, \Delta\Psi_2)$, en fixant des taux d'occupation égaux pour les deux états moléculaires $t_{I_1} = t_{I_2}$. Le facteur résiduel R est minimum pour une douzaine de solutions ($R = 0,07$). Le gain sur le facteur R , par rapport aux modèles à un état moléculaire indépendant, est très significatif comme le montre le test d'Hamilton.¹⁷

Pour trancher entre ces diverses solutions, qui sont caractérisées par des valeurs de $\Delta\Psi_1$ et $\Delta\Psi_2$ très variables, nous avons effectué les calculs d'énergie réticulaire. Les résultats sont présentés dans le tableau I par ordre d'énergie croissante. Les quatre meilleures solutions en énergie doivent être rejetées car elles sont incompatibles avec les affinements structuraux. En effet, les états moléculaires ($I_1 + I'_1$) sont quasiment éliminés au profit des états ($I_2 + I'_2$). On peut remarquer que ces solutions sont caractérisées par un écart important entre les valeurs de $\Delta\Psi_1$ et $\Delta\Psi_2$; or nous avons déjà montré¹⁰ que dans un réseau monoclinique l'empilement des molécules D_{5d} ($\Delta\Psi = 36^\circ$) est beaucoup plus favorable que celui des molécules D_{5h} ($\Delta\Psi = 0^\circ$), ce qui peut expliquer l'élimination quasi totale des états ($I_1 + I'_1$) dans ces solutions.

Les solutions pour lesquelles le rapport T est voisin de 1 sont les n°s 6, 7, 8 et 11. Les valeurs de $\Delta\Psi$, ainsi que les coordonnées $x, y, z, \theta, \varphi, \Psi$ de ces solutions sont très comparables, on peut donc les considérer comme étant équivalentes. Dans le tableau II, nous donnons les résultats de l'affinement structural correspondant à la solution n°6, pour laquelle l'énergie E est la plus faible. Comme pour le ferrocène et le nickelocène, la différence essentielle entre les deux états indépendants I_1 et I_2 est leur orientation différente dans le cristal, par rapport à l'axe C_5 de la molécule, $\Psi_1 - \Psi_2 = 22,2^\circ$.

L'empilement moléculaire du cobaltocène, tel qu'il apparaît après 30.000 tirages en simulation numérique du désordre, est comparable

TABLEAU I

Energie réticulaire E et taux d'occupation tI_1, tI_2, tI'_1, tI'_2 des états moléculaires I_1 et I_2 et de leurs symétriques I'_1 et I'_2 pour différents modèles ($\Delta\Psi_1, \Delta\Psi_2$) de désordre du cobaltocène. ($T = (tI_1 + tI'_1)/(tI_2 + tI'_2)$)

| N° solution | R | $\Delta\Psi_1^\circ$ | $\Delta\Psi_2^\circ$ | E (kJ mole ⁻¹) | molécule I_1 | | molécule I_2 | | T |
|-------------|-------|----------------------|----------------------|-------------------------------|----------------|-----------|----------------|-----------|------|
| | | | | | $tI_1\%$ | $tI'_1\%$ | $tI_2\%$ | $tI'_2\%$ | |
| 1 | 0,070 | 4 | 30 | -73,5 | 0,2 | 0,4 | 50,4 | 49,0 | 0,01 |
| 2 | 0,069 | 8 | 26 | -73,1 | 3,3 | 4,1 | 46,9 | 45,7 | 0,08 |
| 3 | 0,070 | 12,5 | 30 | -73,0 | 3,1 | 2,9 | 48,1 | 45,9 | 0,06 |
| 4 | 0,070 | 0 | 28 | -72,9 | 6,8 | 4,3 | 46,1 | 42,8 | 0,12 |
| 5 | 0,070 | 11 | 20 | -71,9 | 64,1 | 0,2 | 11,7 | 24,0 | 1,80 |
| 6 | 0,069 | 18 | 18 | -71,4 | 51,9 | 4,4 | 5,9 | 37,8 | 1,29 |
| 7 | 0,068 | 16 | 22 | -71,1 | 6,7 | 39,3 | 37,4 | 16,6 | 0,85 |
| 8 | 0,069 | 20 | 20 | -70,9 | 39,5 | 10,4 | 13,3 | 36,8 | 1,00 |
| 9 | 0,071 | 12,5 | 16 | -70,8 | 54,5 | 6,8 | 16,3 | 22,4 | 1,58 |
| 10 | 0,070 | 20 | 26 | -70,2 | 12,2 | 5,7 | 37,9 | 44,3 | 0,22 |
| 11 | 0,069 | 22 | 22 | -69,8 | 15,2 | 27,9 | 35,4 | 21,5 | 0,76 |
| 12 | 0,070 | 26 | 26 | -68,8 | 8,9 | 8,3 | 42,0 | 40,8 | 0,21 |

TABLEAU II

Coordonnées de position x, y, z et d'orientation θ , φ , Ψ , facteurs d'agitation thermique isotrope B et facteurs résiduels, dans un modèle de désordre à 4 états moléculaires I_1 , I'_1 , I_2 , I'_2 , pour le cobaltocène.

| | Molécule I_1 | Molécule I_2 |
|-----------------------------|----------------|--------------------------------|
| x | -0,0016 (26) | 0,0424 (18) |
| y | 0,0113 (8) | 0,0053 (9) |
| z | 0,0136 (9) | 0,0145 (9) |
| θ° | 129,9 (3) | 126,2 (3) |
| φ° | 158,5 (4) | 156,0 (4) |
| Ψ° | 9,9 (7) | -12,3 (6) |
| $\Delta\Psi^\circ$ | 18 | 18 |
| B(Co) = 2,40 Å ² | | B(C + H) = 3,37 Å ² |
| R = 0,069 | | R _w = 0,075 |

à celui du ferrocène et du nickelocène. Il est caractérisé par l'existence de domaines (I_1 , I'_2) et (I_2 , I'_1) dont la taille semble cependant plus importante pour le cobaltocène, comme le suggère la dissymétrie des taux d'occupation entre les états ($I_1 + I'_2$) et les états ($I_2 + I'_1$). Cette dissymétrie est encore plus nette après 60.000 tirages en simulation numérique du désordre. Les valeurs finales sont: $t_{I_1} = 56\%$, $t_{I_2} = 0,9\%$, $t_{I'_1} = 0,01\%$ et $t_{I'_2} = 43\%$. Les deux types de domaines (I_1 , I'_2) et (I_2 , I'_1) étant énergétiquement équivalents, ce résultat signifie que la taille du bloc cristallin utilisé dans nos calculs (360 mailles) n'est pas suffisante dans le cas du cobaltocène pour permettre la coexistence des deux types de domaines.

STRUCTURE DE LA PHASE DESORDONNÉE DU MAGNESOCÈNE

La géométrie moléculaire du magnésocène a été fixée dans une symétrie D_5 , à partir des valeurs des distances interatomiques déterminées en diffraction électronique en phase gazeuse,¹⁸ soit: Mg – C = 2,339 (4) Å C – C = 1,423 (2) Å C – H = 1,116 (7) Å.

Comme pour le cobaltocène, le gain sur le facteur résiduel R est tout à fait significatif quand on passe aux modèles à deux états moléculaires indépendants I_1 et I_2 dans l'unité asymétrique. Les affinements structuraux ont été réalisés pour une vingtaine de couples de valeurs ($\Delta\Psi_1$, $\Delta\Psi_2$), en prenant des taux d'occupation égaux $t_{I_1} =$

TABLEAU III

Energie réticulaire E et taux d'occupation tI_1 , tI_2 , tI'_1 , tI'_2 des états moléculaires I_1 et I_2 et de leurs symétriques I'_1 et I'_2 pour différents modèles ($\Delta\Psi_1$, $\Delta\Psi_2$) de désordre du magnésocène. $T = tI_1 + tI'_1/tI_2 + tI'_2$

| N° solution | R | $\Delta\Psi_1$ | $\Delta\Psi_2$ | E (kJ mole ⁻¹) | molécule I_1 | | molécule I_2 | | T |
|-------------|-------|----------------|----------------|-------------------------------|----------------|-----------|----------------|-----------|------|
| | | | | | $tI_1\%$ | $tI'_1\%$ | $tI_2\%$ | $tI'_2\%$ | |
| 1 | 0,084 | 0 | 36 | -68,0 | 10,7 | 9,8 | 39,9 | 39,6 | 0,26 |
| 2 | 0,084 | 0 | 32 | -67,6 | 12,8 | 13,0 | 38,2 | 36,0 | 0,35 |
| 3 | 0,084 | 0 | 28 | -68,8 | 0,5 | 0,4 | 49,1 | 50,0 | 0,01 |
| 4 | 0,086 | 4 | 36 | -67,6 | 15,9 | 15,8 | 34,1 | 34,2 | 0,46 |
| 5 | 0,087 | 14 | 22 | -68,4 | 3,5 | 3,3 | 47,0 | 46,2 | 0,07 |
| 6 | 0,088 | 22 | 22 | -67,0 | 7,3 | 8,3 | 42,4 | 42,1 | 0,18 |
| 7 | 0,088 | 18 | 18 | -66,9 | 10,9 | 11,8 | 39,4 | 37,9 | 0,29 |
| 8 | 0,088 | 18 | 26 | -67,3 | 7,5 | 5,2 | 43,9 | 43,4 | 0,15 |

t_{I_2} . Les calculs d'énergie réticulaire ont été effectués pour les huit meilleures solutions pour lesquelles $R < 0,09$. Les résultats sont donnés dans le tableau III.

Ces solutions, qui se subdivisent en deux groupes selon que l'écart ($\Delta\Psi_1 - \Delta\Psi_2$) est important ou non, sont caractérisées par une valeur du rapport T très inférieure à 1. Les états moléculaires ($I_1 + I'_1$) sont quasiment éliminés au profit des états ($I_2 + I'_2$). Ce résultat, déjà rencontré pour le cobaltocène pour les solutions à ($\Delta\Psi_1 - \Delta\Psi_2$) fort, ne nous permet donc pas de proposer un modèle de désordre plausible pour le magnésocène. Plusieurs hypothèses sont alors envisageables pour tenter d'expliquer cette incompatibilité entre affinements structuraux et calculs d'énergie de réseau:

- données trop peu nombreuses ou imprécises conduisant à des modèles structuraux incorrects,
- modèles de désordre plus complexes, caractérisés par un plus grand nombre d'états moléculaires ou (et) par des valeurs de T quelconques,
- existence de distorsions moléculaires possibles par rapport à la symétrie idéale D_5 .

STRUCTURE ET TRANSITIONS DE PHASES DE L'AZAFERROCENE

1. Etude structurale de la phase désordonnée

Les distances interatomiques de l'azaferrocène ne sont pas connues. Cependant une étude par spectroscopie I.R.¹⁹ a montré que l'hét-

érocycle C_4H_4N tend à se comporter comme un cycle pentadiényle. Nous avons donc fixé la géométrie moléculaire de l'azaferrocène à partir de celle du ferrocène¹⁰ en remplaçant un cycle C_5H_5 par l'hétérocycle C_4H_4N pour lequel $C - C = 1,40 \text{ \AA}$ et $C - N = 1,39 \text{ \AA}$.

Comme pour les études précédentes, des modèles de désordre à un état moléculaire puis à deux états moléculaires indépendants dans l'unité asymétrique ont été successivement affinés. Les deux cycles C_5H_5 et C_4H_4N étant indiscernables par diffraction des rayons X, leur position relative dans la molécule d'azaferrocène a été fixée arbitrairement. Le facteur résiduel R est minimum pour un ensemble de modèles à deux états indépendants caractérisés par $\Delta\Psi_1 = 14 \pm 4^\circ$ et $\Delta\Psi_2 = 14 \pm 4^\circ$. Les coordonnées moléculaires de ces différentes solutions sont tout à fait comparables. Dans le tableau IV, sont rassemblées les valeurs finales des coordonnées correspondant à la solution $\Delta\Psi_1 = \Delta\Psi_2 = 11^\circ$, ainsi que celles déjà déterminées pour le ferrocène.

Il y a un très bon accord entre les valeurs des coordonnées moléculaires pour ces deux composés. Les caractéristiques statistiques du désordre à température ambiante ne sont donc pas modifiées par la présence d'un hétérocycle dans l'azaferrocène. Comme pour le ferrocène, la phase désordonnée de l'azaferrocène est caractérisée par l'existence sur chaque site de quatre états moléculaires possibles, symétriques deux à deux; les deux états indépendants se différenciant par une rotation de 20° environ autour de l'axe moléculaire.

TABLEAU IV

Coordonnées de position x, y, z et d'orientation θ , φ , Ψ , facteurs d'agitation thermique isotrope B et facteurs résiduels finaux dans un modèle de désordre à 4 états moléculaires pour l'azaferrocène et le ferrocène.

| | Azaferrocène | | Ferrocène | |
|---------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | Molécule I ₁ | Molécule I ₂ | Molécule I ₁ | Molécule I ₂ |
| x | 0,0170 (12) | 0,0080 (12) | 0,0120 (10) | 0,0088 (15) |
| y | -0,0141 (7) | 0,0013 (12) | -0,0099 (6) | -0,0002 (13) |
| z | 0,0099 (25) | 0,0391 (11) | 0,0055 (20) | 0,0471 (16) |
| θ° | 84,5 (3) | 86,3 (4) | 85,3 (2) | 87,0 (4) |
| φ° | 136,8 (3) | 138,2 (4) | 136,1 (2) | 138,8 (4) |
| Ψ° | -5,1 (7) | 17,0 (8) | -2,3 (5) | 17,2 (9) |
| $\Delta\Psi^\circ$ | 11 | 11 | 12,5 | 10,5 |
| B(Fer) A ^{o2} | | 2,83(5) | | 2,57(14) |
| B(cycles) A ^{o2} | 3,80(26) | 4,70(30) | | 3,57(25) |
| R | | 0,076 | | 0,060 |
| R _w | | 0,072 | | 0,061 |

2. *Transitions de phases de l'azaferrocène*

L'évolution structurale de l'azaferrocène entre 295 et 78 K a été étudiée par diffraction des rayons X sur poudre, à l'aide d'un diffractomètre prototype de très grande précision (10^{-3}°) mis au point au laboratoire et équipé d'un cryostat.

Après une descente en température jusqu'à 78 K (en 5 K min^{-1}) le diagramme de diffraction obtenu est identique à celui de la phase monoclinique désordonnée à 295 K. Ce diagramme n'évolue pas au cours du temps. Par contre au cours de la remontée en température on observe des modifications à partir de 200 K. La phase monoclinique gelée se transforme complètement et de façon irréversible en deux nouvelles phases notées A et B, après un recuit de quelques heures vers 220 K. Les pics de diffraction de la phase B ont en moyenne une intensité double de ceux de la phase A. Ces deux phases coexistent et n'évoluent guère en fonction de la température et du temps jusqu'à 275 K; elles se transforment successivement dans la phase monoclinique haute-température par deux transitions du 1^{er} ordre indépendantes qui se produisent entre 275 et 280 K pour la phase A et entre 285 et 290 K pour la phase B.

Nous avons déterminé les paramètres de maille de ces deux phases à l'aide d'une méthode originale d'indexation automatique des diagrammes de poudre mis au point au laboratoire.²⁰ La phase A est orthorhombique et la phase B monoclinique. Treize pics de diffraction ont été utilisés pour l'indexation de la phase A orthorhombique et onze pics pour celle de la phase B monoclinique. Les écarts $\Delta\theta$ entre les valeurs expérimentales et calculées des angles de diffraction sont tous inférieurs à 10.10^{-3}° . Les valeurs des paramètres cristallins ainsi que les valeurs moyennes des coefficients principaux de dilatation thermique, pour les différentes phases de l'azaferrocène et pour la phase orthorhombique du ferrocène, sont données dans le tableau V.

La mise en évidence par diffraction des rayons X de la coexistence entre 78 et 275 K de deux phases stables pour l'azaferrocène, issues de la démixion de la phase monoclinique métastable, est tout à fait en accord avec les résultats récents obtenus en calorimétrie par K. Chhor et al²¹ et permet d'interpréter sans ambiguïté les deux transitions endothermiques successives observées à 278,5 et 289,5 K. Ces auteurs ont d'autre part observés une variation de l'intensité relative des deux pics endothermiques en fonction de l'histoire thermique de l'échantillon et surtout de la taille des cristallites; avec un échantillon de poudre (petits cristallites), l'effet thermique correspondant à la

TABLEAU V

Paramètres cristallins à 78 K et valeurs moyennes des coefficients principaux de dilatation thermique entre 78 et 270 K pour les différentes phases de l'azaferrocène, et entre 78 et 250 K pour le ferrocène.

| | azaferrocène | | ferrocène | |
|------------------------------------|--------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|
| | Phase gelée monoclinique | Phase B monoclinique | Phase A orthorhombique | Phase orthorhombique |
| $a(\text{\AA})$ | 10,353 (8) | 7,496 (2) | 13,744 (3) | 6,975 (2) |
| $b(\text{\AA})$ | 7,430 (4) | 10,216 (3) | 10,447 (2) | 8,976 (2) |
| $c(\text{\AA})$ | 5,691 (4) | 5,642 (2) | 10,367 (2) | 12,186 (3) |
| $\beta(^{\circ})$ | 121,12 (4) | 119,29 (2) | | |
| $V(\text{\AA}^3)$ | 374,7 (9) | 376,9 (4) | 1488,7 (5) | 763,0 (3) |
| $V_M(\text{\AA}^3)$ | 187,3 | 188,4 | 186,1 | 190,7 |
| $\alpha_1(10^{-6} \text{ K}^{-1})$ | 122 | 75 | 28 | 75 |
| $\alpha_2(10^{-6} \text{ K}^{-1})$ | 56 | 40 | 118 | 96 |
| $\alpha_3(10^{-6} \text{ K}^{-1})$ | 47 | 48 | 33 | 13 |
| $\alpha_4(10^{-6} \text{ K}^{-1})$ | 225 | 163 | 179 | 184 |
| (\tilde{c}, α_1) | 3° | 12° | | |

phase A orthorhombique augmente de 0,3 à 20% par rapport à un échantillon composé de gros cristaux.²¹ Cette observation est à rapprocher des résultats obtenus pour le ferrocène, bien que les évolutions structurales des deux composés soient assez différentes. Rappelons en effet que le ferrocène peut cristalliser dans deux phases ordonnées possibles selon la taille des cristallites. Avec des cristallites de taille inférieure à 30–40 μm, il présente une transition de phase faiblement du 1^{er} ordre à 164 K, la maille monoclinique devient très légèrement triclinique avec doublement des trois paramètres.⁴ Par contre avec des cristallites compris entre 40 μm et 300 μm, taille limite d'éclatement des cristaux, la phase stable du ferrocène jusqu'à 250 K est orthorhombique.⁶

Les structures des phases A et B de l'azaferrocène n'ont pas pu être déterminées, car les monocristaux que nous avons étudiés ont éclaté au cours du recuit à 220 K. La comparaison entre les empilements moléculaires de ces phases, ainsi qu'avec celles du ferrocène, est dans ces conditions très difficile. On peut cependant faire quelques remarques intéressantes. L'empilement moléculaire de la phase monoclinique gelée doit peu différer de celui de la température ambiante et donc de celui des phases monoclinique et triclinique du ferrocène. Cet empilement est caractérisé par des couches de molécules dont l'axe C₅ est situé, à 3–4 ° près, dans les plans (\tilde{a} , \tilde{b})⁵ (Cf. Figure

2). Or les paramètres de la phase B monoclinique se déduisent de ceux de la phase gelée par permutation entre l'axe binaire \bar{b} et l'axe \bar{a} . L'empilement moléculaire dans la phase B monoclinique pourrait donc différer essentiellement de celui de la phase gelée monoclinique par le mode de juxtaposition des couches (\bar{a} , \bar{b}). Celà se traduit par une valeur beaucoup plus faible de la dilatation thermique entre les couches ($\alpha_1 = 75 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Les phases orthorhombiques du ferrocène et de l'azaferrocène sont assez différentes, les paramètres cristallins ne sont en effet pas comparables excepté pour a dont la valeur est double environ pour l'azaferrocène. La dilatation thermique volumique a même valeur pour ces deux composés, mais l'anisotropie est beaucoup plus forte pour l'azaferrocène (tableau V).

Nous avons représenté sur la figure 3, l'évolution en fonction de la température du volume V_M , rapporté à une molécule, des différ-

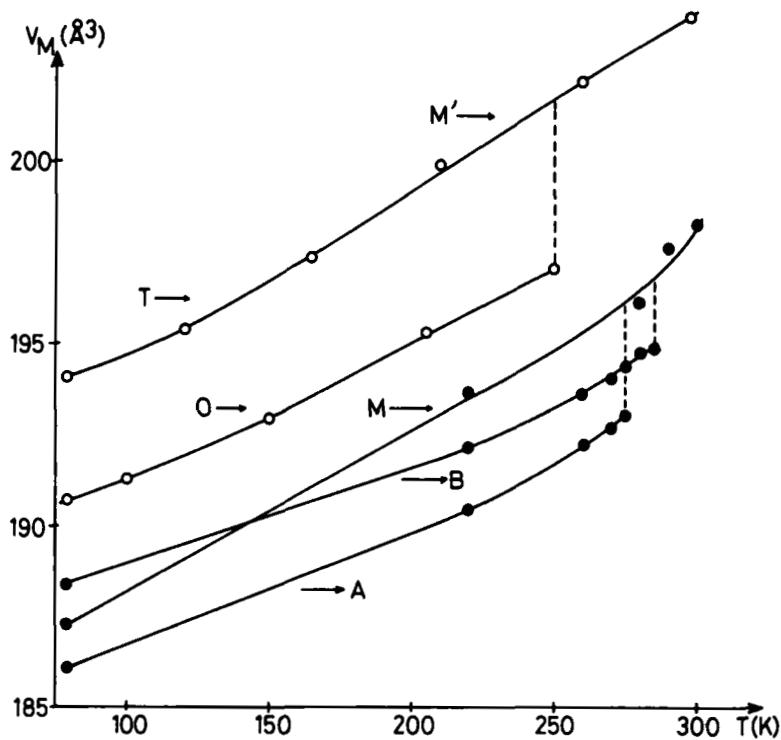


FIGURE 3 Evolution en fonction de la température du volume molaire V_M des différentes phases de l'azaferrocène: monoclinique gelée métastable (M), monoclinique (B) et orthorhombique (A) stables, et du ferrocène: monoclinique (M') et triclinique (T) métastables et orthorhombique (O) stable.

entes phases pour l'azaferrocène et le ferrocène. L'empilement moléculaire de l'azaferrocène est plus compacte que celui du ferrocène, dans toutes ses phases, en raison de la présence d'un hétéroatome. À la température de transition de phase ordre-désordre, les variations de volume $\Delta V/V$ sont plus faibles dans l'azaferrocène, respectivement 1,8% et 1,3% pour les transitions A → M et B → M contre 2,3% pour le ferrocène pour la transition O → M'. Il est intéressant de noter d'autre part que le volume de la phase monoclinique gelée de l'azaferrocène, qui est supérieur à ceux des phases stables A et B au-dessus de 150 K, devient inférieur à celui de la phase B monoclinique au-dessous de cette température.

CONCLUSION

Les phases désordonnées du cobaltocène, du magnésocène et de l'azaferrocène ont été analysées à l'aide de méthodes combinées d'affinements structuraux en bloc moléculaire rigide et de calculs d'énergie réticulaire de phases désordonnées. Un modèle de désordre à quatre états moléculaires a pu être déterminé pour les dérivés du cobaltocène et du ferrocène. Bien que n'ayant pas été obtenus par une analyse directe des densités électroniques, ces modèles rendent parfaitement compte des données expérimentales de diffraction. Les structures désordonnées du cobaltocène et de l'azaferrocène sont tout à fait comparables à celles du ferrocène¹⁰ et du nickelocène.¹¹ Le désordre est caractérisé par l'existence de quatre états moléculaires possibles, symétriques deux à deux, sur chaque site cristallographique; les deux états indépendants I₁ et I₂ se différenciant essentiellement par leur orientation autour de l'axe moléculaire C₅, $\Psi_1 - \Psi_2 = 20 \pm 2^\circ$ pour tous les composés (Cf. Figure 1). Selon la valeur des angles internes des états moléculaires indépendants I₁ et I₂, ces composés se divisent en deux groupes: d'une part le cobaltocène ($\Delta\Psi_1$ et $\Delta\Psi_2 = 18^\circ$) et le nickelocène ($\Delta\Psi_1$ et $\Delta\Psi_2 = 22^\circ$) et d'autre part l'azaferrocène ($\Delta\Psi_1$ et $\Delta\Psi_2 = 11^\circ$) et le ferrocène ($\Delta\Psi_1 = 12,5^\circ$, $\Delta\Psi_2 = 10,5^\circ$). La configuration moléculaire en phase gazeuse du ferrocène²³, du nickelocène²² et du cobaltocène¹⁶ a été déterminée par diffraction électronique; la barrière de rotation interne pour passer de la configuration la plus stable D_{5h} à la configuration D_{5d} est de 3,7 KJ mole⁻¹ pour le ferrocène, elle est plus faible mais non nulle pour les deux autres composés. La valeur plus forte des angles internes obtenue dans le cristal pour le nickelocène et le cobaltocène, par rapport au ferrocène, est directement corrélée aux résultats préc-

édents. En effet, cette valeur résulte d'un équilibre entre la barrière de potentiel de rotation interne de la molécule et le champ cristallin qui tend à favoriser l'empilement de molécules D_{5d} ($\Delta\Psi = 36^\circ$) dans un réseau monoclinique.¹⁰

Compte tenu que le ferrocène et l'azaferrocène ont dans le cristal des angles internes équivalents, et en l'absence de données sur l'azaferrocène, on peut penser que sa barrière de rotation interne est du même ordre de grandeur que celle du ferrocène. Les évolutions structurales de ces deux composés à basse température, bien qu'assez différentes, présentent des caractéristiques communes: existence de phases gelées métastables, transitions de phases du 1^{er} ordre ordre → désordre, influence du recuit, de la taille des cristallites. Ce comportement diffère notablement de celui du nickelocène¹¹ dont l'évolution structurale est caractérisée par une transition diffuse entre la phase monoclinique désordonnée ($\Delta\Psi = 22^\circ$) et une phase monoclinique ordonnée ($\Delta\Psi = 36^\circ$).

La démixion en deux phases stables de la phase monoclinique gelée de l'azaferrocène reste inexpliquée en l'absence de données structurales plus complètes. L'anisotropie des interactions moléculaires, due à la présence d'un hétéroatome, doit jouer un rôle important lors de son évolution structurale à basse température.

Remerciements

Les auteurs sont reconnaissants au Dr. E. Weiss pour leur avoir communiqué ses données structurales concernant le cobaltocène et le magnésocène, au Dr. K. Chhor pour leur avoir fourni l'échantillon d'azaferrocène et au Dr. D. Andre pour sa précieuse collaboration lors de l'enregistrement des données structurales de l'azaferrocène.

References

1. J. W. Edwards, G. L. Kington, et R. Mason, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 660 (1960).
2. B. T. M. Willis, A.E.R.E. Report R 3708 Harwell (1961).
3. J. F. Berar et G. Calvarin, C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C **286**, 581 (1978).
4. G. Clec'h, G. Calvarin, J. F. Berar et D. Andre, C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C, **287**, 523 (1978).
5. G. Calvarin, G. Clec'h, J. F. Berar et D. Andre, *J. Phys. Chem. Solids*, Vol 43, n° 9, 785 (1982).
6. J. F. Berar, G. Calvarin, D. Weigel, K. Chhor et C. Pommier, *J. Chem. Phys.*, **73**, 438 (1980).
7. P. Seiler et J. D. Dunitz, *Acta Cryst.*, **B 35**, 1068 (1979).
8. P. Seiler et J. D. Dunitz, *Acta Cryst.*, **B 35**, 2020 (1979).
9. F. Takusagawa et T. F. Koetzle, *Acta Cryst.*, **B 35**, 1074 (1979).
10. G. Calvarin, J. F. Berar et G. Clec'h, *J. Phys. Chem. Solids*, Vol 43, N° 9, 791 (1982).

11. G. Clec'h et G. Calvarin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **75**, 345 (1981).
12. W. Bunder et E. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, **92**, 1 (1975).
13. W. Bunder et E. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, **92**, 65 (1975).
14. K. K. Pauson, P. L. Pauson, A. R. Qazi et W. H. Stubbs, *J. Organometal Chem.*, **1**, 471 (1964).
15. D. Andre, R. Fourme et M. Renaud, *Acta Cryst.*, **A 28**, 458 (1972).
16. A. Almenningen, E. Gard, A. Haaland et J. Brunvoll, *J. Organometal. Chem.*, **107**, 273 (1976).
17. W. C. Hamilton, *Acta Cryst.*, **A 24**, 301 (1965).
18. A. Haaland, J. Lusztyk, D. P. Novak, J. Brunvoll et K. B. Staro Wieyski, *J.C.S. Chem. Comm.*, 54 (1974).
19. R. Cataliotto, A. Foffani et S. Pignataro, *Inorganic. Chem.*, Vol 9, N° 11, 2594 (1970).
20. J. F. Berar, *Thèse Doctorat d'Etat*, Paris (1980).
21. K. Chhor, C. Pommier et M. Diot, *J. Chem. Thermodynamics*, **16**, 503 (1984).
22. L. Hedberg et K. Hedberg, *J. Chem. Phys.*, **53**, 1228 (1970).
23. A. Haaland et J. E. Nilson, *Acta Chem. Scand.*, **22**, 2653 (1968).